

銅多結晶上のフタロシアニン薄膜の顕微光電子分光

(阪大院理) ○三賀森雅和、山田剛司、宮久保圭祐、宗像利明

[序] 有機 EL や有機電界効果トランジスタなど、有機分子薄膜を利用したデバイス開発は精力的に行われており、近年急速に実用化が進められている。これらのデバイスの動作原理は、電極と有機分子薄膜界面に形成される占有・非占有準位を通じて電子や正孔が移動することで電気伝導が起こることが基本となっている。このため、電極のフェルミ準位に対する有機薄膜の占有・非占有準位の位置を明らかにすることは電荷の注入障壁を知る上で本質的に重要である。光電子分光法は界面での電子状態を理解するためには不可欠な手法である。吸着分子は基板との相互作用や吸着分子間相互作用の影響を受け、空間的に不均一に膜成長する。このため、電子状態や電荷移動のダイナミクスも空間的に不均一となる。光電子分光によって吸着分子の電子状態を理解するには、①価電子帯における電子状態が高分解能で測定可能である、②微小な結晶領域において光電子分光を行うための高い空間分解能を有する、③非占有準位の電子状態の測定が可能である、④電荷移動の様子を実時間で捉えるためのフェムト秒時間分解能があること、が求められる。フェムト秒レーザーを光源として顕微光電子分光法を行うことによって①～④を同時に実現することが出来る。レーザーは空間コヒーレンスが高い

ため、通常光源とは異なり強度を損失することなく容易に回折限界まで集光することができる。空間分解能は光の回折で制限されるが、高いエネルギー分解能を得ることができる。このため試料を走査させながら光電子分光を行うことで、微小領域における電子状態の高分解能測定が可能となる。本研究では独自に開発したレーザー顕微光電子分光装置(Fig.1)を用いて多結晶銅の顕微測定を行った。ここでは、有機薄膜の非占有準位の顕微測定への展開を目指し、多結晶銅の顕微 2 光子光電子分光の結果を報告する。

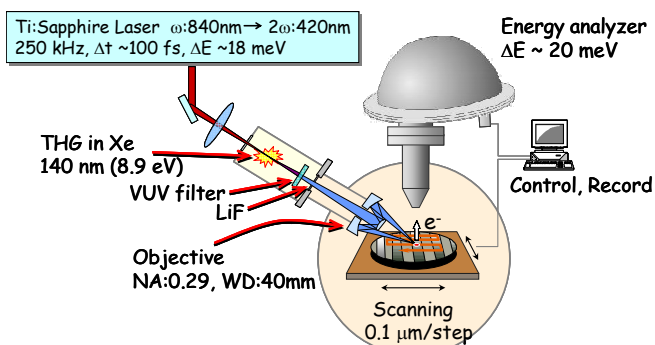


Fig.1 顕微光電子分光装置
(1PPE 測定時)の概要

[実験] Fig.1 に顕微光電子分光装置の概略を示した。光源にはパルス幅 100 fs、波長 840 nm のチタンサファイアレーザーを使用した。1 光子光電子分光(1PPE)測定には第 6 高調波である波長 140 nm ($h\nu = 8.86$ eV)の真空紫外光を、2 光子光電子分光(2PPE)測定には第 3 高調波である波長 280 nm ($h\nu = 4.43$ eV) の紫外光をそれぞれ発生させて使用した。開口数 0.29 の Schwarzschild 対物鏡により試料表面上にレーザー光を集光し、表面垂直方向の放出光電子を半球型エネルギー分析器(VG-100AX)によって検出している。空間分解能は集光系の回折限界に近い $\Delta r \sim 0.3 \mu\text{m}$ ($\lambda = 140$ nm)、エネルギー分解能は $\Delta E \sim 30$ meV を実現している。研磨、清浄化した多結晶銅板を基板として使い、測定はすべて室温で行っている。

[結果と考察] Fig.2 に試料表面の異なる位置 (a),(b),(c)の各点において測定した多結晶銅の2光子光電子スペクトルを示す。光源にレーザーを用いた場合、励起光で非占有準位に電子を励起し、検出光で光電子放出をさせることによって2光子光電子分光を行うことが可能となる。Fig.2の測定条件においては、入射光の波長はCu(111)面のShockley占有表面準位(-0.4 eV)と非占有鏡像準位(4.07 eV)にほぼ共鳴しており、(a)ではISで示す非占有鏡像準位に由来するピークが確認された。位置(a)における仕事関数は4.8 eVと見積もられ、単結晶(111)面の値と近くなる。このことから(a)付近の領域が(111)面をもつ結晶粒で構成されていることがわかる。dバンド由来のピークについては、Cu(111)面の Γ 点付近ではdバンドからの中間状態がバンドギャップに入るためその強度は小さい。試料表面の測定位置を変えていくと、スペクトル(b)(c)でみられるように非占有鏡像準位由来のピーク強度が減少し、フェルミ準位下に存在するdバンド由来の構造の強度が増加する様子が見られた。(b)(c)では仕事関数の減少も見られており、この部分は(111)面以外からなる多結晶部分を捉えていると考えられる。

ISピーク位置にエネルギー分析器を固定し、試料ステージを二次元走査して得た多結晶銅の非占有準位の顕微測定の結果をFig.3に示す。赤色の領域は(111)面の出た結晶粒塊に対応しており、多結晶銅の表面電子状態を反映した二次元画像が得られていることが確認できる。

Fig.4はFig.3の□部分をさらに細かく走査した図であり、0.1 μm 間隔でステージ走査を行って得た。プロフィールから見積もった空間分解能は0.4 μm であることがわかる。この値は回折限界におけるスポット径(0.6 μm)の $1/\sqrt{2}$ 程度であり、理想的な集光条件となっていることがわかる。

本研究により微小領域における非占有準位の分光測定と表面電子状態の画像化が可能であることを示すことが出来た。

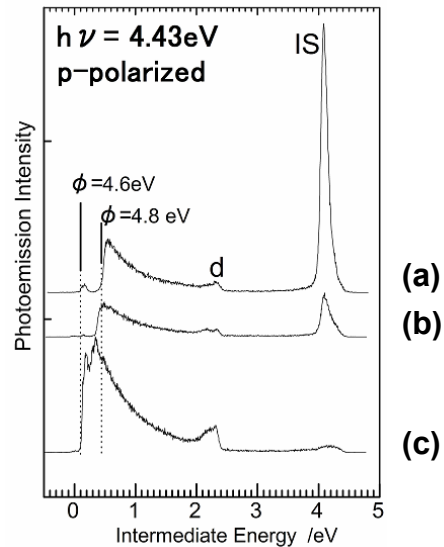


Fig.2 異なる試料位置における多結晶銅の2PPEスペクトル。測定位置はFig.4における記号と対応している。IS、dはそれぞれ鏡像準位、dバンド由来の構造。

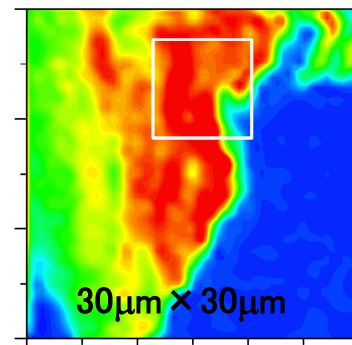


Fig.3 1.0 μm 間隔で試料を二次元走査して得た多結晶銅表面の非占有鏡像準位分布。

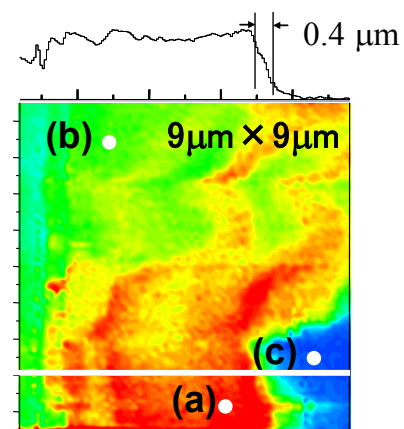


Fig.4 0.1 μm 間隔で試料を二次元走査して得たFig.3□部分の非占有鏡像準位分布。上に白線部分における強度プロフィールを示した。図中の(a)-(c)の○部分で取得した2PPEスペクトルがFig.2(a)-(c)に対応する。